



⑪ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift DE 100 36 039 A 1

⑫ Int. Cl. 7:
G 01 N 27/30

⑬ Aktenzeichen: 100 36 039.4
⑭ Anmeldetag: 25. 7. 2000
⑮ Offenlegungstag: 7. 2. 2002

DE 100 36 039 A 1

① Anmelder:
Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, CH

② Vertreter:
Weber, W., Dipl.-Ing. (FH), Pat.- u. Rechtsanw., 69120
Heidelberg

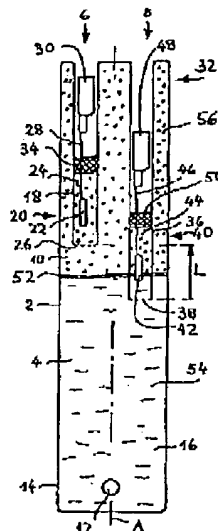
③ Erfinder:
Meier, Peter C., Wohlen, CH

④ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:
DE 195 33 059 C2
DE 38 18 846 C1
DE 34 05 431 C2
DE 32 28 847 A1
US 54 45 726 A
US 46 08 148

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Messsonde für potentiometrische Messungen, Verfahren zur Überwachung des Altrungszustandes der
Messsonde und ihre Verwendung

⑥ Eine Messsonde für potentiometrische Messungen
weist ein Gehäuse (2) aus elektrisch isolierendem Materi-
al auf, wobei das Gehäuse (2) mindestens einen Hohl-
raum (4) aufweist, welcher ein primäres Bezugselement
(6) sowie einen Elektrolyten (10) enthält. Das Gehäuse (2)
weist zudem mindestens eine Öffnung (12) auf, durch die
der Elektrolyt (10) mit einer außerhalb des Gehäuses (2)
befindlichen Messlösung in Kontakt bringbar ist. Der
Hohlraum (4) ist mit einem ionendurchlässigen hochvis-
kosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusam-
men mit dem Elektrolyten (10) eine Füllmasse (16) bildet.
Außerdem enthält der Hohlraum (4) ein sekundäres Be-
zugselement (8), welches derart angeordnet ist, dass eine
von der Öffnung (12) bis zum primären Bezugselement (6)
fortschreitende Verarmung (52) an Elektrolyten (10) das
sekundäre Bezugselement (8) vor dem primären Bezugse-
lement (6) erreicht.



DE 100 36 039 A 1

BUNDESDRUCKEREI 12.01 101 860/387/1

13

DE 100 36 039 A 1

1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft eine Messsonde für potentiometrische Messungen gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1, ein Verfahren zur Überwachung des Alterungszustandes der Messsonde sowie eine Verwendung der Messsonde zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.

Stand der Technik

[0002] Eine weit verbreitete Art von Messsonden für potentiometrische Messungen von Ionenkonzentrationen oder von Redoxpotentialen ist mit einem Diaphragma aus einem porösen Material ausgestattet, über das ein in der Messsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Messlösung in Kontakt bringbar ist. Insbesondere beim Einsatz für die Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung bei chemischen oder mikrobiologischen Verfahren können Verschmutzungen des Diaphragmas auftreten, die zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen.

[0003] Aus der DE 34 05 431 C2 ist eine gattungsgemässe Messsonde ohne Diaphragma bekannt, welche für Verschmutzungen wesentlich weniger anfällig ist. Die dort beschriebene Messsonde hat ein Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und einen Elektrolyten sowie mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer ausserhalb des Gehäuses befindlichen Messlösung in Kontakt bringbar ist. Der Hohlraum ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, wobei das Polymer und der Elektrolyt zusammen eine Füllmasse bilden. Durch diese Bauweise ist eine hohe Konstanz des am Bezugselement messbaren Potentials auch bei stark verschmutzten Messlösungen gewährleistet, und überdies ist die Messsonde mit Drücken von wesentlich mehr als 10 bar belastbar.

[0004] Ein bekanntes Problem bei Messsonden dieser Gattung besteht darin, dass mit fortschreitender Betriebsdauer der anfänglich im Polymer befindliche Elektrolyt zunehmend in die Messlösung übertritt, wodurch sich im Polymer eine im Inneren des Gehäuses fortschreitende Verarmung an Elektrolyten ergibt, die auch als Alterungsprozess der Messsonde bezeichnet wird. Wenn die Verarmung an Elektrolyten schliesslich das Bezugselement erreicht, stellt sich eine unerwünschte Veränderung des am Bezugselement abgreifbaren Potentials ein. Zur Vermeidung verfälschter Messergebnisse ist es deshalb erforderlich, den Alterungsprozess der Messsonde zu überwachen. Insbesondere sollte eine bevorstehende Ankunft der Verarmung am Bezugselement rechtzeitig, das heisst mit einer angemessenen Vorwarnungszeit, erkennbar sein.

[0005] Zur Lösung dieses Problems ist in der DE 34 05 431 C2 vorgesehen, dass der Elektrolyt eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikel aufweist. Durch diese Ausbildung lässt sich der Alterungszustand der bekannten Messsonde visuell feststellen, da die Trübung des Polymers mit fortschreitender Alterung abnimmt. Der Grund für diese Abnahme liegt darin, dass die feinverteilten Neutralsalzpartikel laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung vorliegt, die im wesentlichen keine suspendierten Neutralsalzpartikel enthält und dementsprechend eine stark ver-

2

minderte Trübung aufweist. Dabei wurde festgestellt, dass zwischen einem in ursprünglichem Zustand vorliegenden Bereich des Gels, in dem die Neutralsalzpartikel homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpartikel in Lösung gegangen sind, sich eine deutlich sichtbare Verarmungsfront ausbildet, deren Fortschreiten auf einem von der Öffnung des Gehäuses bis hin zum Bezugselement führenden Verarmungsweg visuell verfolgt werden kann. Aus der Lage der Verarmungsfront und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand beziehungsweise auf die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

[0006] Ein Nachteil der aus der DE 34 05 431 C2 bekannten Messsonde besteht jedoch darin, dass zur Überwachung des Alterungszustandes ein einwandfreier visueller Zugang zum Hohlraum der Messsonde erforderlich ist. Dies schliesst einerseits die Verwendung eines nicht durchsichtigen Gehäuses aus und ergibt andererseits Probleme bei einer Verschmutzung eines an sich durchsichtigen Gehäuses. Ein weiteres und gravierendes Problem stellt die Verfärbung oder Verschmutzung des im Hohlraum befindlichen Gels, beispielsweise durch aus der Messlösung eindiffundierenden Farbstoff oder durch aus der Lösung eingeschleppte Schmutzpartikel dar, welche die visuelle Erkennung der Verarmungsfront praktisch verunmöglichen können. Nachteilig ist überdies, dass zwecks Sichtbarmachung der Verarmungsfront ein als Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes vorliegender Elektrolyt vorzusehen ist, was insbesondere die Verwendung anders ausgebildeter Elektrolyten ausschliesst.

Darstellung der Erfindung

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, eine verbesserte Messsonde bereitzustellen, bei welcher die obigen Nachteile vermieden werden, sowie ein Verfahren zur Überwachung des Alterungszustandes und eine Verwendung der Messsonde anzugeben.

[0008] Gelöst wird diese Aufgabe durch die im Anspruch 1 definierte Messsonde sowie durch das im Anspruch 17 definierte Verfahren beziehungsweise die im Anspruch 18 definierte Verwendung.

[0009] Dadurch, dass bei der erfindungsgemässen Messsonde der Hohlraum ein sekundäres Bezugselement enthält, welches derart angeordnet ist, dass eine von der Öffnung bis zum primären Bezugselement fortschreitende Verarmung an Elektrolyten das sekundäre Bezugselement vor dem primären Bezugselement erreicht, ist der o Alterungszustand der Messsonde unabhängig von der visuellen Zugänglichkeit des Hohlraums überwachbar. Insbesondere lässt sich die erfindungsgemässe Messsonde auch mit einem nicht durchsichtigen Gehäuse ausstatten oder in eine Armatur einbauen. Darüber hinaus ist die Überwachbarkeit auch bei verschmutztem Gehäuse gewährleistet, was beispielsweise beim Einsatz im Zusammenhang mit verschmutzten oder schaumhaltigen Messlösungen vorteilhaft ist. Da es zudem nicht erforderlich ist, zwecks Sichtbarmachung der Verarmungsfront einen als Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes vorliegender Elektrolyt vorzusehen, ergibt sich als weiterer Vorteil ein grösserer Spielraum bezüglich des zusammen mit dem Polymer verwendeten Elektrolyten, der insbesondere auch als gesättigte oder annähernd gesättigte Lösung eines Neutralsalzes in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise eine annähernd gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in Wasser vorliegen kann.

DE 100 36 039 A 1

3

[0010] Dadurch, dass man beim erfindungsgemässen Verfahren kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen eine zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement gemessene Potentialdifferenz auf Überschreitung eines vorgegebenen Schwellenwertes und/oder auf Überschreitung einer vorgegebenen Veränderungsrate überwacht, kann man den Alterungszustand der Messsonde zuverlässig überwachen, wobei insbesondere auch eine automatisierte Überwachung möglich ist. Dementsprechend kann die erfindungsgemässe Messsonde mit Vorteil zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung verwendet werden.

[0011] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Messsonde sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0012] Bei der Ausgestaltung nach Anspruch 2 ist das primäre Bezugselement als primäre Patrone ausgebildet, die eine primäre Elektrode und einen Primärelektrolyten enthält. Der erforderliche elektrische Kontakt zwischen dem Primärelektrolyten und dem im Hohlraum vorliegenden Elektrolyten kann in bekannter Weise über eine Diffusionsstrecke, beispielsweise aus Glaswolle oder Watta, hergestellt werden. Alternativ kann die primäre Patrone gemäss Anspruch 3 offen ausgebildet sein. Die Wahl des Primärelektrolyten richtet sich unter anderem nach der Bauweise der Primärelektrode, aber auch nach der Zusammensetzung und Beschaffenheit des im Hohlraum vorliegenden Elektrolyten. Insbesondere kann gemäss Anspruch 4 der Primärelektrolyt im Gemisch mit dem gleichen Polymer wie es Bestandteil der Füllmasse ist, vorliegen.

[0013] Die Ansprüche 5 bis 7 definieren vorteilhafte Ausgestaltungen des sekundären Bezugselementes, welches analog wie das primäre Bezugselement ausgebildet sein kann. Weitere bevorzugte Ausgestaltungen des sekundären Bezugselementes ergeben sich aus den Ansprüchen 8 und 9, welche es insbesondere ermöglichen, bei vorgegebenen Abmessungen des Gehäuses einen möglichst fangen Verarmungsweg zwischen der Öffnung und dem primären Bezugselement anzulegen, was sich in einer entsprechend langen Zeitdauer des Alterungsprozesses der Messsonde niederschlägt.

[0014] Die Primärelektrode und/oder die Sekundärelektrode können in an sich bekannter Art als Drahtelektrode ausgebildet sein, beispielsweise als Silberdraht, dessen eines Ende mit Silberchlorid beschichtet ist und in den Primärelektrolyten eingetaucht ist. Alternativ kann gemäss Anspruch 10 mindestens eines der Bezugselemente eine als Leiterbahn ausgebildete Elektrode aufweisen, welche beispielsweise auf der inneren oder äusseren Wandfläche eines patronenförmigen Bezugselementes oder auf der inneren Wandfläche des Gehäuses aufgebracht sein kann.

[0015] Besonders bevorzugte Ausgestaltungen des Elektrolyten sind in den Ansprüchen 11 bis 13 definiert. Dadurch dass gemäss Anspruch 11 der Elektrolyt eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer Lösung des Neutralsalzes ist, liegt in der gesamten Füllmasse ein erheblicher Vorrat des Elektrolyten vor, was zum Vorteil einer langen Standzeit der Messsonde führt. Als Neutralsalz hat sich insbesondere Kaliumchlorid bewährt, wobei dieses gemäss Anspruch 13 als Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wässrigen oder teilwässrigen Kaliumchloridlösung ist und wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers beträgt.

[0016] Gemäss Anspruch 14 ist die Messsonde als Bezugselektrode ausgebildet, wodurch sie als Referenzelement

4

beispielsweise für eine pH-Elektrode oder eine andere Messelektrode geeignet ist. Demgegenüber ist die Messsonde gemäss Anspruch 15 als Einstabmesssonde ausgebildet und weist damit den Vorteil einer besonders kompakten Bauweise und einer einfachen Bedienbarkeit auf.

[0017] Eine bevorzugte Messsonde ist in Anspruch 16 definiert. Dadurch, dass Mittel zur Überwachung einer Potentialdifferenz zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement vorgesehen sind, ist die Messsonde für die Verwendung bei automatisierten Prozessen, beispielsweise zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung besonders geeignet.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0018] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher beschrieben, dabei zeigen:

[0019] Fig. 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde, im Längsschnitt;

[0020] Fig. 2 eine Messsonde mit verlängertem Verarmungsweg, in verkürzter Darstellung, im Längsschnitt;

[0021] Fig. 3 den oberen Teil einer weiteren Messsonde mit verlängertem Verarmungsweg, im Längsschnitt.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0022] Die Fig. 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde mit einem üblicherweise als Elektroden-schaft bezeichneten rohrartigen Gehäuse 2 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise aus Glas oder aus einem Kunststoff wie einem Polyäthylentherketon (PAEK), insbesondere Polyetheretherketon (PEEK). Das Gehäuse 2 weist einen Hohlraum 4 auf, welcher ein primäres Bezugselement 6, ein sekundäres Bezugselement 8 sowie einen Elektrolyten 10 enthält. Eine Öffnung 12 des Gehäuses 2 ist dazu vorgesehen, beim Eintauchen der Messsonde in eine in der Figur nicht dargestellte Messlösung den Elektrolyten 10 mit der Messlösung in Kontakt zu bringen. Im gezeigten Beispiel ist die Öffnung 12 durch eine durchgehende Bohrung in einem endständigen Bereich 14 des Gehäuses 2 gebildet. Der Hohlraum 4 ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusammen mit dem Elektrolyten 8 eine Füllmasse 16 bildet. Um ein Ausfliessen der Füllmasse 16 durch die Öffnung 12 zu verhindern, sollte die Füllmasse bei den vorgesehenen Betriebstemperaturen der Messsonde zähflüssig oder sogar fest sein. Diesbezüglich hat sich als die Füllmasse bildendes Polymer ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-acrylamid bewährt.

[0023] Das primäre Bezugselement 6 ist als einseitig offene Patrone 18 ausgebildet, welche eine Primärelektrode 20 mit bekanntem Potential enthält. Beispielsweise ist die Primärelektrode als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltet, die einen chlorierten Silberdraht 22 aufweist, der in einen Primärelektrolyten 24 eingetaucht ist. Um ein Ausfliessen des Primärelektrolyten 24 am offenen Ende 26 der Patrone 18 zu verhindern, ist dieser in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 16 ist, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 26 gegenüberliegenden Teil des primären Bezugselementes 6 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 28, beispielsweise einen Platindraht, mit der Primärelektrode 20 verbundener Steckkontakt 30 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 32 oder ausserhalb des Gehäuses 2 angeordneten Anschlusselementen hergestellt werden kann. Ausserdem ist innerhalb des primären Bezugselementes 6 eine Dichtung 34, beispielsweise eine Glas- oder

DE 100 36 039 A 1

5

Kunststoffdichtung vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 30 mit dem Primärelektrolyten 24 verhindert wird. Anstelle der endständigen Öffnung 26 kann gewöhnlichfalls eine laterale Öffnung vorgesehen sein.

[0024] Im Beispiel der Fig. 1 ist das sekundäre Bezugselement 8 im wesentlichen identisch ausgebildet wie das primäre Bezugselement 6 und beinhaltet dementsprechend eine Patrone 36 mit einem offenen Ende 38, welche eine als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltete Sekundärelektrode 40 mit einem chlorierten Silberdraht 42 aufweist, der in einen Sekundärelektrolyten 44 eingetaucht ist. Der Sekundärelektrolyt 44 ist in die Poren eines Ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 16 ist, eingeschlossen. Ausserdem weist das sekundäre Bezugselement 8 einen über eine drahtförmige Zuleitung 46, beispielsweise einen Platindraht, mit der Sekundärelektrode 40 verbundenen Steckkontakt 48 auf, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 32 oder ausserhalb des Gehäuses 2 angeordneten Anschlusselementen hergestellt werden kann. Innerhalb des sekundären Bezugselementes 8 ist überdies eine Dichtung 50, beispielsweise eine Glas- oder Kunststoffdichtung vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 48 mit dem Sekundärelektrolyten 44 verhindert wird.

[0025] Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, sind primäres Bezugselement 6 und sekundäres Bezugselement 8 längsverschoben zueinander angeordnet, wobei das offene Ende 26 der primären Bezugselementes 6 weiter entfernt von der Öffnung 12 ist als das offene Ende 38 des sekundären Bezugselementes 8. Wie nachfolgend noch näher erläutert wird, bewirkt die beschriebene Anordnung, dass eine von der Öffnung 12 bis zum primären Bezugselement 6 fortschreitende Verarmung an Elektrolyten 10 das sekundäre Bezugselement 8 vor dem primären Bezugselement 6 erreicht.

[0026] Der Elektrolyt 10 und vorzugsweise auch der Primärelektrolyt 24 und der Sekundärelektrolyt 44 beinhaltet vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen Kaliumchlorid-Partikeln in einer wässrigen Kaliumchloridlösung, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers beträgt. Anstelle einer wässrigen kann auch eine teilwässrige Kaliumchloridlösung verwendet werden, beispielsweise eine Lösung von Kaliumchlorid in einem Gemisch von Wasser und Glycerin oder Äthylenglykol, wodurch eine Verringerung des Wasserdampfpartialdruckes erreicht wird, was insbesondere für den Einsatz bei einer erhöhten Betriebstemperatur erwünscht ist. Alternativ können der Elektrolyt 10 und/oder der Primärelektrolyt 24 und/oder der Sekundärelektrolyt 44 zusammen mit dem Polymer einen Festkörperelektrolyten bilden.

[0027] Mit zunehmender Alterung bzw. fortschreitender Betriebsdauer der Messsonde tritt der anfänglich in der Füllmasse 16 befindliche Elektrolyt 10, d. h. die Kalium- und Chloridionen, zunehmend in die Messlösung über, wodurch sich im Hohlraum 4 eine von der Öffnung 12 her ins Innere der Messsonde fortschreitende Verarmungsfront 52 ausbildet. Die Verarmungsfront stellt dabei eine Grenze zwischen einem verarmten Teil 54 der Füllmasse 16, in welchem die Kaliumchloridpartikel aufgelöst wurden, und einem nicht verarmten Teil 56 dar, in welchem noch Kaliumchloridpartikel vorhanden sind.

[0028] Anstelle der Suspension von Kaliumchloridpartikeln kann als Elektrolyt auch eine annähernd gesättigte Lösung, beispielsweise eine ungefähr 3-molare wässrige Lösung von Kaliumchlorid verwendet werden. Dies führt aller-

6

dings zum Nachteil einer verkürzten Standzeit, da der in der Füllmasse 16 anfänglich verteilte Vorrat an Kaliumchlorid geringer ist als bei einem als Suspension vorliegenden Elektrolyten.

[0029] Im Beispiel der Fig. 1 schreitet die Verarmungsfront 52 im wesentlichen entlang der Längsachse A des Gehäuses 2 fort. Nachdem die Verarmungsfront 52, wie in der Fig. 1 dargestellt, das offene Ende 38 des sekundären Bezugselementes 8 erreicht und bereits überschritten hat, stellt sich auch im Inneren des sekundären Bezugselementes 8, d. h. im Sekundärelektrolyten 44 eine Verarmung ein. Als Folge hiervon ergibt sich eine Veränderung des bis anhin konstanten Potentials V_2 der Sekundärelektrode 40. Im weiteren Verlauf würde die Verarmungsfront 52 auch das primäre Bezugselement 6 erreichen und dort eine Veränderung des Potentials V_1 der Primärelektrode 20 hervorrufen.

[0030] Bei der Verwendung der Messsonde wird das primäre Bezugselement 6 in an sich bekannter Weise für die bestimmungsgemässe potentiometrische Messung, beispielsweise zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung, eingesetzt. Da aufgrund der längsverschobenen Anordnung der beiden Bezugselemente ab dem Zeitpunkt einer durch die Elektrolytverarmung verursachten Potentialveränderung an der Sekundärelektrode 40 bis zum Eintreten einer unerwünschten Potentialveränderung an der Primärelektrode 20 eine zeitliche Verzögerung besteht, kann das Auftreten einer Veränderung der Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ als Vorankündigung der unerwünschten Potentialveränderung an der Primärelektrode 20 herangezogen werden. Die besagte Zeitverzögerung hängt einerseits vom Längsversatz L der beiden Bezugselemente und andererseits von der Geschwindigkeit ab, mit der die Verarmungsfront 52 fortschreitet, wobei diese Geschwindigkeit sowohl von den Materialeigenschaften der Füllmasse 16 als auch von den Betriebsbedingungen der Messsonde abhängt. Für ein vorgegebenes Einsatzgebiet lässt sich die Zeitverzögerung ohne weiteres anhand von Vorversuchen ermitteln. Falls die Primärelektrode 20 und die Sekundärelektrode 40 im wesentlichen identisch sind, beträgt die Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ anfänglich, d. h. bei noch nicht verarmtem Elektrolyten, im wesentlichen Null.

[0031] Zur Überwachung des Alterungszustandes der Messsonde ist es zweckmässig, kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen die Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ auf Überschreitung eines vorgegebenen Schwellenwertes zu überwachen. Zusätzlich oder alternativ hierzu kann die Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ auf Überschreitung einer vorgegebenen Veränderungsrate überwacht werden. Bei erfolgter Überschreitung sind umgehend oder nach einer vorgegebenen zusätzlichen Betriebsdauer geeignete Massnahmen zu treffen, beispielsweise ist die Messsonde zu ersetzen oder deren Füllmasse zu regenerieren.

[0032] Die Fig. 2 zeigt eine Messsonde mit stark verlängertem Verarmungsweg. Die Messsonde weist ein rohrartiges Gehäuse 102 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise aus Glas oder aus einem Kunststoff wie einem Polyaryletherketon (PAEK), insbesondere Polyetheretherketon (PEEK). Ein Hohlraum 104 des Gehäuses 102 enthält ein primäres Bezugselement 106, ein sekundäres Bezugselement 108 sowie einen Elektrolyten 110, wobei eine Öffnung 112 in einem Endbereich 114 des Sondengehäuses 102 vorgesehen ist. Der Hohlraum 104 ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusammen mit dem Elektrolyten 110 eine Füllmasse 116 bildet, die vorzugsweise dieselbe Zusammensetzung aufweist wie im Ausführungsbeispiel der Fig. 1.

[0033] Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, beinhaltet das patronenförmig ausgebildete primäre Bezugselement 106 ein ein-

DE 100 36 039 A 1

7

8

seitig offenes Innenrohr 118, welches im wesentlichen parallel zur Längsachse des Gehäuses 102 angeordnet ist, wobei das offene Ende 120 des Innenrohrs 118 von der Öffnung 112 des Sondengehäuses 102 abgewandt ist. Das primäre Bezugselement 106 enthält eine Primärelektrode 122 mit bekanntem Potential, wobei diese im gezeigten Beispiel als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltet ist, die einen endständig chlorierten Silberdraht 124 aufweist, der in einen Primärelektrolyten 126 eingetaucht ist. Um ein Ausfließen des Primärelektrolyten 126 am offenen Ende 120 des Innenrohrs 118 zu verhindern, ist dieser in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 116 ist, eingeschlossen. Der chlorierte Endabschnitt 128 des Silberdrahtes 124 ist vorteilhafterweise in der Nähe des verschlossenen Endes 130 des Innenrohrs 118 angeordnet. Eine drahtförmige Zuleitung 132, beispielsweise ein Platindraht, führt vom Silberdraht 124 über eine im Kopfteil 134 des Gehäuses 102 angeordnete Dichtung 136, beispielsweise eine Glas- oder Kunststoffdichtung, zu einem externen Steckkontakt 138. [0034] Das sekundäre Bezugselement 108 ist im endnahen Bereich des Innenrohrs 118 angeordnet und umfasst eine Sekundärelektrode 140 mit einem endständig chlorierten Silberdraht 142, der in einen nahe beim offenen Ende 120 des Innenrohrs 118 befindlichen Teil des Primärelektrolyten 126 getaucht ist, welcher somit auch als Sekundärelektrolyt wirkt. Die Sekundärelektrode 140 ist über eine drahtförmige Zuleitung 144 über die im Kopfteil 134 des Gehäuses 102 angeordnete Dichtung 136 mit einem externen Steckkontakt 146 verbunden.

[0035] Aus der Fig. 2 ist ersichtlich, dass der Verarmungsweg von der Öffnung 112 zunächst nach oben bis zum offenen Ende 120 des Innenrohrs 118 und von dort innerhalb des Innenrohrs 118 nach unten bis annähernd an das verschlossene Ende 130 führt. In der Fig. 2 ist eine bereits bis ins Innenrohr 118 fortgeschrittene Verarmungsfront 148 dargestellt.

[0036] Alternativ zur Ausgestaltung der Fig. 2 kann gemäß der Fig. 3 die Sekundärelektrode 140a ausserhalb des Innenrohrs 118 angeordnet sein, wobei der endständig chlorierte Silberdraht 142a vorzugsweise in einen unmittelbar ausserhalb des offenen Endes 120 befindlichen Teil des Elektrolyten 110 eingetaucht ist.

[0037] Anstelle der in den Figuren dargestellten Drahtelektroden können an sich bekannte Leiterbahnelektroden vorgesehen sein, welche entsprechend der Anordnung nach einem der obigen Ausführungsbeispiele auf der inneren oder äusseren Wandfläche eines patronenförmigen Bezugselementes oder auf der inneren Wandfläche des Sondengehäuses aufgebracht sein können.

[0038] Neben den oben beschriebenen, als Bezugselektroden für die Messung von Ionenkonzentrationen oder Redoxpotentialen ausgebildeten Ausgestaltungen kann die erfindungsgemässe Messsonde auch als Einstabmesskette ausgebildet sein. Zu diesem Zweck ist die Messsonde zusätzlich mit einer Messelektrode, beispielsweise mit einer pH-Elektrode auszustatten. Vorzugsweise ist dann die Messelektrode in an sich bekannter Weise als zentrisches Längsrohr innerhalb einer ringförmig ausgebildeten Bezugselektrode angeordnet, wie beispielsweise der Fig. 4 der DE 34 05 431 C2 entnehmbar ist.

Bezugszeichenliste

- 2 Gehäuse
- 4 Hohlraum von 2
- 6 primäres Bezugselement
- 8 sekundäres Bezugselement

- 10 Elektrolyt
- 12 Öffnung von 2
- 14 Endbereich von 2
- 16 Füllmasse
- 18 Patrone von 6
- 20 Primärelektrode
- 22 chlorierter Silberdraht von 20
- 24 Primärelektrolyt
- 26 offenes Ende von 18
- 28 Zuleitung für 20
- 30 Steckkontakt für 28
- 32 Kopfteil von 2
- 34 Dichtung von 18
- 36 Patrone von 8
- 38 offenes Ende von 36
- 40 Sekundärelektrode
- 42 chlorierter Silberdraht von 40
- 44 Sekundärelektrolyt
- 46 Zuleitung für 40
- 48 Steckkontakt für 46
- 50 Dichtung von 36
- 52 Verarmungsfront
- 54 verarmter Teil von 16
- 56 nicht verarmter Teil von 16
- 102 Gehäuse
- 104 Hohlraum von 102
- 106 primäres Bezugselement
- 108, 108a sekundäres Bezugselement
- 110 Elektrolyt
- 112 Öffnung von 102
- 114 Endbereich von 102
- 116 Füllmasse
- 118 Innenrohr
- 120 offenes Ende von 118
- 122 Primärelektrode
- 124 chlorierter Silberdraht von 122
- 126 Primärelektrolyt
- 128 chlorierter Endabschnitt von 124
- 130 verschlossenes Ende von 118
- 132 Zuleitung für 122
- 134 Kopfteil von 102
- 136 Dichtung von 102
- 138 Steckkontakt für 132
- 140, 140a Sekundärelektrode
- 142, 142a chlorierter Silberdraht von 140
- 144 Zuleitung für 140
- 146 Steckkontakt für 144
- 148 Verarmungsfront
- A Längsachse von 2
- L Längsversatz zwischen 6 und 8
- V₁ Potential der Primärelektrode
- V₂ Potential der Sekundärelektrode

Patentansprüche

1. Messsonde für potentiometrische Messungen, mit einem Gehäuse (2; 102) aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse (2; 102) mindestens einen Hohlraum (4; 104) aufweist, welcher ein primäres Bezugselement (6; 106) sowie einen Elektrolyten (10; 110) enthält, wobei das Gehäuse (2; 102) zudem mindestens eine Öffnung (12; 112) aufweist, durch die der Elektrolyt (10; 110) mit einer ausserhalb des Gehäuses (2; 102) befindlichen Messlösung in Kontakt bringbar ist, und wobei der Hohlraum (4; 104) mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt ist, welches zusammen mit dem Elektrolyten (10; 110) eine Füllmasse (16; 116) bildet, dadurch ge-